

CLIPPEDIMAGE= JP354099137A

PAT-NO: JP354099137A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54099137 A

TITLE: HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

ABSTRACT:

PURPOSE: A heat-resistant resin composition that is composed of an aromatic resin and boron nitride and has outstanding electrical and lubricating properties.

CONSTITUTION: Said composition comprises an aromatic resin bearing aromatic rings as phenyl or naphthyl groups in the molecular chains as recurring units, as polyimide, polyamideimide, polybenzimidazole, polybenzothiazole, polydiphenyl oxide, polybenzoxazole, polyimidazopyrrolone, polyesterimide, polyphenylene oxide and polymethylenephenelene oxide and boron nitride in an amount of 60 wt% based on the resin.

USE: Electrical insulation coating, insulator, parts required with lubricity.

⑪公開特許公報(A)

昭54—99137

⑫Int. Cl.²
C 09 D 5/18
C 09 D 7/12

識別記号 ⑬日本分類
24(3) C 322
24(3) A 01

厅内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)8月4日
7167-4 J
7167-4 J
発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮耐熱性樹脂組成物

⑯特 願 昭51—52164
⑰出 願 昭46(1971)6月11日
⑱特 願 昭46—40996の分割
⑲發明者 石井正司
同 山下光雄
東京都世田谷区桜新町1—28—
13

⑳發明者 敷島宏保
同 関口進
京都府綾瀬郡八幡町平野山65
㉑出願人 電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目4
番1号
同 大阪エヤゾール工業株式会社
大阪市西区阿波堀通3の54
㉒代理人 弁理士 山下義平

明細書

1 発明の名称 耐熱性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

フェニル基、ナフチル基などの芳香族環を分子鎖内に繰返し単位として含むポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリジフェニルオキサイド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミダゾビロロン、ポリエステルイミド、ポリフェニレンオキサイド及びポリメチレンフェニレンオキサイドから選ばれる芳香族系樹脂と該樹脂に対し約60重量%までの蜜化ホウ素とよりなる被覆用耐熱性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は被覆用耐熱性樹脂組成物にかんする。

樹脂には特性の改善を目的として各種充填剤が添加される。

例えば耐熱性向上にはシリカ、石粉、炭酸カルシウム、鋼フタロシアニン、アスベスト

等が、また電気絶縁性向上にはシリカ、マイカ等が、熱伝導性向上にはアルミナ、アルミニウム粉末が、又潤滑性向上には二硫化モリブデン、黒鉛等が夫々添加されるが、これ等の充填剤は、

- (1) それぞれの効果が低いこと、
- (2) 上記の各効果を合わせ所有する充填剤は従来存在しないこと、

等の欠点を有していた。

又、蜜化ホウ素(以下BNと略称)は有用な特性を有しているが次の欠点があるので従来はBN成形品として優れた特性を充分に發揮させることは出来なかつた。

- (1) BN粉末は焼結性に乏しく、通常のアルミナセラミックスの様に容易に成型することが出来ないので、ホットプレス法の如き生産性の低減成型法によらねばならず、そのため成型物は高価である。
- (2) BNを皮膜状にして、高温度下で使用したり、潤滑膜として使用することとはBN

と素地との付着性が乏しいために不可能である。従つて電気絶縁皮膜、軸受の乾燥潤滑等は不可能である。

本発明は高温領域における電気諸特性及び潤滑特性のすぐれた耐熱性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明はポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリジフェニルオキサイド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミダゾビロロン、ポリエステルイミド、ポリフェニレンオキサイド及びポリメチレンフェニレンオキサイドから選ばれる芳香族系樹脂と該樹脂に対し60重量%までの塗化ホウ素とよりなる被覆用耐熱性樹脂組成物である。

上記の樹脂は400°Cに耐えるが、電気絶縁性が劣り、又熱劣化及び放電劣化を生ずる、400°Cの熱に耐えかつ電気的特性を保つ材料は今まで見出されていなかつた。

本発明による樹脂-BN組成物は、熱を蓄

積しないで常に放散するので、高温度領域まで電気的諸特性及び自己潤滑性を発揮せしめることができる。

本発明者等は上記の特定の樹脂とBNを組み合せることにより下記の様な特性を有する耐熱性樹脂組成物が得られることが試験の結果明らかとなり、この新規組成物が非常に広汎に利用出来ることがわかつた。

- (1) 樹脂単味の場合よりも最高使用温度が約50°C上昇する。
- (2) 樹脂単味の場合よりも高電気特性（体積抵抗率、誘電率、誘電損失）が向上する。

本発明の組成物は、BN粉末の添加量、樹脂の稀釈剤の多少により液状の場合も、固体の場合もある。液状の場合には塗料として使用することが出来、固体の場合には各種成型部品として使用可能である。

BNの樹脂への添加量は組成物の用途により異なるが0.1~95重量%の範囲がよい。

BNが0.1~60%迄は樹脂の物性改善剤としての役割が強く主として塗料状態で使用される。BNが60%~95%迄は樹脂がBN粉末のバインダー的役割をしており、主として成型部品として使用される。BNは鱗片状粒子であるので、添加量が1%以下でも皮膜の表面の特性が重視される場合、例えば高滑皮膜として使用される場合等には著しい効果を示す。皮膜に高熱伝導性が要求される場合にはBNの添加量が多い方が好ましく、通常30%~60%である。~~それを越えると樹脂の結合構造が弱くなるので、得られた成形物の強度が低下し、実用に供し得なくなってしまう。~~

本発明における樹脂として適しているものは、フェニル基、ナフチル基等の芳香族環を分子鎖内に繰返し単位として含むポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリイミダゾビロロン、ポリフェニレンオキサイド、ポリジフェニルオキサイド、ポリエ

ステルイミド、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール及びポリメチレンフェニレンオキサイドである。これ等の樹脂には夫々適当な溶媒が存在し、大抵のものは溶媒に樹脂を溶解して、エナメル、ワニス状の如き液状の状態で市販されているので、この樹脂溶液をそのまま使用すればよい。

塗料の場合にはBNの添加量が60%以下程度であるので、樹脂溶液にBNを添加後、BN-樹脂の混合操作を容易にするために適当な溶媒を加え、ロール、ボールミル等で通常の塗料を作製する方法で混練すればよい。斯くの如くして得られた組成物は300°C以上の高温、好ましくは400°Cにまで耐えるので、広い分野にわたつて利用出来るが代表的なものを挙げると下記の通りである。

- (1) 電気絶縁塗料、電気絶縁物品；
特に高温度下で耐熱性を要求される部分；
放熱、高熱伝導性を要求される部分；
高電圧が印加される部分。

(2) 要潤滑部品：

特に高温、高真空中で使用される部分。

以下に実施例により本発明を述べる。

実施例1～5、比較例1、2

市販のポリアミドイミド樹脂（大日本インキ化学社製バイロテイツク200番、樹脂分30%、稀釀剤ジメチルアセタミド70%）に市販BN粉末（電気化学工業社製デンカボロンナイトライドGP）を以下の表に示す如き割合で添加し、稀釀剤としてジメチルアセタミドを各組成共に同粘度になる様に加え、ボールミルで4時間混合後スプレーガンにて鋼板（テストバオル使用）に塗布し、耐熱性を測定した。また一部を潤滑性試験用としてSUS27（18-8ニッケルクロム鋼）製リングに塗布し摩擦摩耗試験機（東洋測器製）にて摩擦係数、摩耗量を測定した。

また溶媒を蒸発、除去した後成型品を金型成型一焼成法により作製し熱伝導率、体積抵抗率、誘電率、誘電損失、絶縁耐力の測定を

行なつた。各特性値の測定は下記の方法で行なつた。

(1) 耐熱性：

静止空气中300°C 10日間暴露時の重量減少率（%）

(2) 摩擦係数：

同一試料同志が接触、摺動する面の相対速度100cm/sec、荷重20kg/cm²下でのμ、及び摺動面の摩耗量（mg/cm²/sec）

(3) 热伝導率：

直径18mm、厚み2mmの円板の100°Cに於ける熱伝導率（cal/cm.sec.C）

(4) 体積抵抗率：

直径100mm、厚み1mmの円板を直偏法にて300°Cで測定（Ωcm）

(5) 誘電率、誘電損失：

直径38mm、厚み1mmの円板を9メータにて250°Cで測定（IMHz）（ε、tan δ）、測定周波数IMHz

(6) 絶縁耐力：

JIS C-2317に従う（V/cm）、

温度25°C、50Hz

例 No.	BN%	耐熱性 μ	摩擦係数 μ	熱伝導率 cal/cm ² .sec.C	体積抵抗率 Ω.cm	誘電率 ε	絶縁耐力 KV/mm	誘電損失 tan δ
比較例1	ホントレスBN	0.0	0.15	6.1×10^{-4}	$> 10^{17}$	4.1	40.1	3.0×10^{-4}
実施例1	90	0.1	0.14	9.1×10^{-4}	$> 10^{17}$	4.2	52.8	5.5×10^{-4}
2	60	1.4	0.18	6.6×10^{-4}	$> 10^{17}$	4.2	68.1	6.9×10^{-4}
3	30	3.2	0.17	3.8×10^{-4}	$> 10^{17}$	4.2	85.0	1.5×10^{-4}
4	1	5.3	0.19	4.5×10^{-4}	8×10^{16}	4.0	100.0	1.1×10^{-4}
5	0.3	7.2	0.21	3.1×10^{-4}	8×10^{16}	4.0	100.5	1.1×10^{-4}
比較例2	0	7.2	>0.45	3.0×10^{-4}	8×10^{16}	3.9	105	1.0×10^{-4}

* 1分後に摺動面が焼き付く

※ 200°C測定

実施例1～5、比較例1、2で示した様にボリアミドイミド樹脂にBN粉末を添加するとボリアミドイミド樹脂単味の場合よりも、

- (1) 摩擦係数が著しく低下する。
- (2) 热伝導率が数倍～数十倍向上する。
- (3) 耐熱性が向上する。

等の効果が得られ、ボリアミドイミド樹脂の特性が改善されることがわかる。

実施例6～9、比較例3～6

ボリイミドワニス(Du pont社para-MD)、ボリアミドイミド(大日本インキ化学社バイロディック200)、ボリイミダゾビロロンエナメル(昭和電線電機社 サーモタイトH-8)、ボリメチレンフェニレンオキサイドワニス(三菱電機社ドリルワニス)に市販BN粉末(電気化学社GP)を溶剤と共に50%添加し、ボールミル混合後塗料状になつたBN-樹脂組成物をロールコーティングにより巾20mm、長さ60mm、厚み1mmの鉄板上に厚み約0.05mmに塗布し、夫々の樹脂の乾燥、焼き付け条件

に従つて乾膜を形成した。

この鉄板を第1図の様に配備した。1はBN-樹脂系皮膜であり、2は基板の鉄板である。皮膜上にニクロム発熱体3を有する熱板4を置いた。熱板は直径10%のSUS27製で温度は280°Cに保持されている。熱板直下にアルメル-クロメル熱電対5を配置し鉄板の温度を測定した。測温は皮膜に熱板を接触させてから15分後に行なつた。なお、比較のためにBNを全く添加しない樹脂膜についても同じ実験を行なつた。

結果を下表に示す。

例	皮膜成分	膜厚(mm)	15分後の温度(°C)	温度勾配(°C/mm)
実施例6	BN+ボリイミド	0.44	230	45.4
7	BN+ボリアミドイミド	0.53	227	43.4
8	BN+ボリイミダゾビロロン	0.68	235	22.0
9	BN+ボリメチレンフェニレンオキサイド	0.48	230	41.6
比較例3	ボリイミド	0.49	160	183.5
4	ボリアミドイミド	0.54	159	168.5
5	ボリイミダゾビロロン	0.60	162	146.6
6	ボリメチレンフェニレンオキサイド	0.51	180	137.1

実施例6～9、比較例3～6によりBNを添加した樹脂皮膜は皮膜内の温度勾配が小さく、高熱伝導性を有することがわかる。

実施例10～13、比較例7～10

実施例6～9に於て使用したBN-樹脂組成物を内径20%、外径25%、高さ25%のSUS製リングの端部に厚み0.5mmに塗布し、東洋測器社製摩擦摩耗試験機EFM-1-S型にて摩擦係数を測定した。測定条件は摺動速度100cm/sec、荷重10kg、摺動相手は砲金である。

例	皮膜成分	摩擦係数
実施例10	BN+ボリイミド	0.28
11	BN+ボリアミドイミド	0.17
12	BN+ボリイミダゾビロロン	0.15
13	BN+ボリメチレンフェニレンオキサイド	0.14
比較例7	ボリイミド	粘着
8	ボリアミドイミド	>0.5*
9	ボリイミダゾビロロン	>0.5*
10	ボリメチレンフェニレンオキサイド	>0.5*

* 30秒後カジリを起す。

実施例10～13、比較例7～10によりBNを添加した樹脂皮膜は摩擦係数が著しく小さく、樹脂の耐熱性を考慮すると高温域の潤滑皮膜としてすぐれていることがわかる。

実施例14、比較例11

実施例6～13、比較例3～10で使用した樹脂組成物を白金ルツボに入れ溶媒を蒸発させた後熱天秤分析を行なつた。条件は10°C/minで昇温気は静止空气中である。結果を第2図に示す。

第2図に於て曲線IはBN+ボリアミドイミド、IIはBN+ボリイミダゾビロロン、IIIはBN+ボリイミド、IVはボリアミドイミド単味、Vはボリイミダゾビロロン単味、VIはボリイミド単味を夫々示し、BNを添加した系に於ては重量残存率は樹脂のみの分解が起つていると仮定して樹脂の重量残存率を算出した。

実施例14、比較例11からわかる様に各

樹脂にBNを50%添加すると分解開始温度が約50°C上昇し、しかも分解速度が遅くなる。

以上の実施例で述べた様にBNを特定の樹脂に添加することにより、樹脂の各種特性を改善することが出来るので従来の樹脂では使用出来なかつた個所や、不満足であつた個所に利用出来ることは明らかである。

用途は電子部品の保護用、放熱用、絶縁用、各種潤滑部品用、金属、ガラス成型用離型皮膜、高温耐蝕性皮膜等に利用可能である。

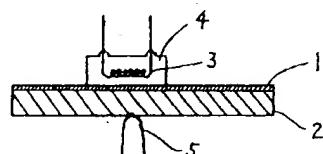
3 図面の簡単な説明

第1図は樹脂-BN組成物皮膜の熱伝導性試験装置を示す。

第2図は樹脂-BN組成物の耐熱性を示す曲線図である。

I、II及びIIIは本発明の樹脂-蜜化ホウ素組成物を示し、破線IV、V及びVIは樹脂単味を示す。

第1図



第2図

